Supplemento ordinario alla "Gazzetta Ufficiale,, n. 196 del 23 agosto 1989 - Serie generale

Spedizione in abbonamento postale - Gruppo I (70%)

GAZZETTA UFFICIALE
DELLA REPUBBLICA ITALIANA

PARTE PRIMA **Roma - Mercoledì, 23 agosto 1989** SI PUBBLICA TUTTI I GIORNI NON FESTIVI

DIREZIONE E REDAZIONE PRESSO IL MINISTERO DI GRAZIA E GIUSTIZIA - UFFICIO PUBBLICAZIONE LEGGI E DECRETI - VIA ARENULA 70 - 00100 ROMA
AMMINISTRAZIONE PRESSO L'ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO - LIBRERIA DELLO STATO - PIAZZA G. VERDI 10 - 00100 ROMA - CENTRALINO 85081

N. 64

MINISTERO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

DECRETO MINISTERIALE 19 luglio 1989.

Approvazione dei «Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti - Supplemento n. 1».

SOMMARIO

MINISTERO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

DECRETI, DELIBERE E ORDINANZE MINISTERIALI

MINISTERO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

DECRETO 19 luglio 1989.

Approvazione dei «Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti - Supplemento n. 1».

IL MINISTRO DELL'AGRICOLTURA E DELLE FORESTE

Visti gli articoli 8 e 9 della legge 19 ottobre 1984, n. 748, concernente: «Nuove norme per la disciplina dei fertilizzanti», i quali prescrivono che i concimi e gli ammendanti e correttivi vengono controllati con i metodi di campionamento e di analisi adottati con decreto del Ministro dell'agricoltura e delle foreste, sentito il parere della commissione di cui agli articoli 110, 111 e 112 del decreto del Presidente della Repubblica 12 febbraio 1965, n. 162;

Viste la direttiva n. 87/94/CEE della commissione dell'8 dicembre 1986, pubblicata nella «Gazzetta Ufficiale» delle Comunità europee n. L 38 del 7 febbraio 1987 e la direttiva n. 88/126/CEE della commissione del 22 dicembre 1987, pubblicata nella «Gazzetta Ufficiale» delle Comunità europee n. L 63 del 9 marzo 1988, riguardanti il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative alle procedure di controllo delle caratteristiche e dei limiti dei concimi semplici a base di nitrato di ammonio ad elevato titolo di azoto, nonché la direttiva n. 87/566/CEE della commissione del 24 novembre 1987, pubblicata nella «Gazzetta Ufficiale» delle Comunità europee n. L 342 del 4 dicembre 1987, recante modifica della direttiva 77/535/CEE concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai metodi di campionatura e di analisi dei concimi;

Ritenuto necessario adottare le opportune disposizioni per uniformare le norme nazionali a quelle delle citate direttive n. 87/94/CEE, n. 88/126/CEE e n. 87/566/CEE;

Ritenuto altresì necessario aggiornare e completare i metodi di analisi approvati col decreto ministeriale 24 marzo 1986, pubblicato nel supplemento ordinario alla *Gazzetta Ufficiale* della Repubblica italiana n. 180 del 5 agosto 1986;

Sentito il parere della commissione per l'aggiornamento dei metodi ufficiali di analisi - sottocommissionne fertilizzanti - di cui al sopracitato decreto del Presidente della Repubblica n. 162/65, rinnovata col decreto ministeriale 11 febbraio 1981 e parzialmente modificata con i decreti ministeriali 19 dicembre 1987 e 2 febbraio 1989, pubblicati rispettivamente nella *Gazzetta Ufficiale* della Repubblica italiana del 27 luglio 1981, del 9 agosto 1988 e del 18 marzo 1989;

Decreta:

Art. 1.

1. Sono approvati i «Metodi ufficiali di analisi per i fertilizzanti - Supplemento n. 1» descritti nell'allegato al presente decreto.

2. Il «Modo di prelevamento dei campioni per il controllo dei fertilizzanti (concimi, ammendanti e correttivi allo stato solido)» di cui al decreto 24 marzo 1986, è sostituito da quello descritto nell'allegato al presente decreto.

Art. 2.

Il presente decreto entra in vigore il giorno successivo alla sua pubblicazione nella *Gazzetta Ufficiale*.

Il presente decreto sarà pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* della Repubblica italiana.

Roma, addì 19 luglio 1989

Il Ministro: MANNINO

2 — Libreria - *S.O.G.U.* n. 196.

METODI UFFICIALI DI ANALISI

PER I FERTILIZZANTI

Supplemento n. 1

MODO DI PRELEVAMENTO DEI CAMPIONI PER IL CONTROLLO DEI FERTILIZZANTI (CONCIMI, AMMENDANTI E CORRETTIVI ALLO STATO SOLIDO E FLUIDO)

Introduzione

Un corretto campionamento è una operazione difficile che richiede la più grande cura. La necessità di ottenere un campione sufficientemente rappresentativo per i controlli ufficiali dei fertilizzanti non può perciò essere sottovalutata.

Il metodo di campionamento descritto deve essere applicato esattamente con la maggior accuratezza, da parte di personale specializzato esperto nelle procedure convenzionali di campionamento.

1. Scopo e campo d'applicazione

I campioni destinati ai controlli ufficiali dei fertilizzanti, al fine di accertarne la qualità e la composizione, vengono prelevati in conformità delle modalità sotto indicate. Essi sono da considerarsi rappresentativi delle partite campionate.

2. Agenti prelevatori autorizzati

I campioni vengono prelevati da agenti specializzati appositamente designati dagli Stati membri.

3. Definizioni

Partita da campionare: quantità di prodotti costituente una unità e avente caratteristiche presunte uniformi.

Campione elementare: quantità prelevata da un punto della partita.

Campione globale: insieme di campioni elementari prelevati da una stessa partita.

Campione ridotto: parte rappresentativa del campione globale, ottenuta mediante riduzione di quest'ultimo.

Campione finale: parte rappresentativa del campione ridotto.

4. Strumenti

4.1. Gli strumenti necessari per il prelevamento devono essere costruiti con materiali che non possano influenzare le caratteristiche dei prodotti da campionare.

4.2. **Strumenti raccomandati per il campionamento dei concimi solidi**

4.2.1. Campionamento manuale

4.2.1.1. Pala a fondo piatto e a bordi laterali verticali.

4.2.1.2. Sonda a lungo setto o a partizioni. Le dimensioni della sonda devono essere adeguate alle caratteristiche della partita (profondità del recipiente, misure del sacco, ecc.) ed alla dimensione delle particelle costituenti il fertilizzante. (Vedere descrizione della sonda *).

4.2.2. Campionamento meccanico

Dispositivi meccanici autorizzati possono essere utilizzati per il campionamento di fertilizzanti in movimento.

4.2.3. Divisore

Per i prelevamenti elementari, nonché per la preparazione dei campioni ridotti e dei campioni finali, possono essere utilizzati strumenti per dividere i campioni in parti uguali.

4.3. **Strumenti raccomandati per il campionamento di concimi fluidi**

4.3.1. Campionamento manuale

Pipetta, cilindro, bottiglia o ogni altro dispositivo idoneo al prelevamento di campioni in un punto della partita scelto a caso.

4.3.2. Campionamento meccanico

Per il campionamento di concimi fluidi in movimento possono essere utilizzati dispositivi meccanici autorizzati.

5. Requisiti quantitativi

5.1. **Partita da campionare**

La dimensione della partita deve essere tale da consentire il prelievo di campioni in ogni sua parte.

5.2. **Campioni elementari**

5.2.1.	Concimi solidi sfusi o concimi fluidi in contenitori di contenuto superiore a 100 kg	Numero minimo dei campioni elementari
5.2.1.1.	Partite di peso non superiore a 2,5 tonnellate:	7
5.2.1.2.	Partite di peso superiore a 2,5 tonnellate ma non superiore a 80 tonnellate:	$\sqrt{\text{di 20 volte il numero di tonnellate costituenti la partita da campionare}}$ (1)
5.2.1.3.	Partite superiori a 80 tonnellate:	40

(1) Se il risultato è un numero decimale si arrotonderà al numero intero superiore.

5.2.2.	Concimi solidi imballati o concimi fluidi in contenitori di contenuto non superiore a 100 kg	Numero minimo di imballaggi da campionare (1)
5.2.2.1.	Imballaggi di contenuto superiore a 1 chilogrammo	
5.2.2.1.1.	Partite inferiori a 5 imballaggi:	tutti gli imballaggi
5.2.2.1.2.	Partite da 5 a 16 imballaggi:	4
5.2.2.1.3.	Partite da 17 a 400 imballaggi:	$\sqrt{\text{del numero di imballaggi costituenti la partita da campionare}}$ (2)
5.2.2.1.4.	Partite superiori a 400 imballaggi:	20
5.2.2.2.	Imballaggi di contenuto non superiore a 1 chilogrammo:	4

5.3. **Campione globale**

E' richiesto un solo campione globale per partita. Il peso totale dei campioni elementari destinati a costituire il campione globale non può essere inferiore ai seguenti quantitativi:

5.3.1.	Concimi solidi sfusi o concimi fluidi in contenitori di contenuto superiore a 100 kg:	4 kg

---

(1) Per gli imballaggi non superiori ad un chilogrammo, il contenuto di un imballaggio costituisce un prelievo elementare.

(2) Se il risultato è un numero decimale si arrotonderà al numero intero superiore.

5.3.2.	Concimi solidi imballati o concimi fluidi in contenitori di contenuto non superiore a 100 kg:	4 kg
5.3.2.1.	Imballaggi di contenuto superiore a 1 chilogrammo:	4 kg
5.3.2.2.	Imballaggi di contenuto non superiore a 1 chilogrammo:	peso del contenuto di 4 imballaggi di origine

5.4. **Campioni finali**

5.4.1. Concimi solidi e fluidi

Dopo riduzione, se necessaria, si ottengono dal campione globale campioni finali. E' richiesta l'analisi di almeno un campione finale. La massa del campione finale, destinato all'analisi, non può essere inferiore a 500 grammi.

5.4.2. Concimi a base di nitrato di ammonio ad elevato tenore di azoto

Dopo la riduzione, se necessaria, dal campione globale si ricaveranno dei campioni finali, la cui massa non deve essere inferiore ad 1 kg.

6. **Istruzioni relative ai prelievi, alla formazione e al condizionamento dei campioni**

6.1. **Generalità**

Prelevare e formare i campioni con tutta la rapidità possibile prendendo le precauzioni necessarie per assicurarsi che il campione sia rappresentativo. Le superfici, i recipienti e gli strumenti impiegati devono essere puliti ed asciutti.

6.2. **Campioni elementari**

I campioni elementari sono da prelevarsi a caso dal complesso della partita. I loro pesi dovranno essere approssimativamente uguali.

6.2.1. Concimi solidi sfusi o concimi fluidi in contenitori di contenuto superiore a 100 kg

Dividere simbolicamente la partita in parti approssimativamente uguali. Scegliere a caso un numero di parti corrispondente al numero di campioni elementari di cui al punto 5.2. e prelevare almeno un campione da ciascuna parte.

Nel caso dei concimi sfusi o dei concimi fluidi in contenitori di contenuto superiore a 100 kg, qualora non fosse possibile ottemperare a quanto prescritto al punto 5.1., il campionamento dovrà essere effettuato durante la movimentazione (carico o scarico) del prodotto. In questo caso i campioni elementari dovranno essere prelevati a caso sulle parti divise simbolicamente come detto sopra, durante la "movimentazione".

6.2.2. Concimi solidi imballati o concimi fluidi in contenitori di contenuto non superiore a 100 kg

Prelevare da tutti gli imballaggi da campionare, secondo quanto indicato al punto 5.2., una parte del loro contenuto. Eventualmente vuotare separatamente gli imballaggi.

6.3. **Formazione dei campioni globali**

Riunire i campioni elementari per costituire un solo campione globale.

6.4. Formazione dei campioni finali

Mescolare con cura ciascun campione globale per ottenere un campione omogeneo. (1) Se necessario, ridurre il campione globale a due chilogrammi (campione ridotto) con l'aiuto, eventualmente, di un divisore meccanico o con il metodo della suddivisione in quarti. Formare quindi quattro campioni finali di peso approssimativamente uguale e rispondenti ai requisiti quantitativi di cui al punto 5.4.

Introdurre ciascun campione in un recipiente idoneo pulito, asciutto ed a tenuta ermetica. Prendere tutte le precauzioni necessarie per evitare qualsiasi modifica delle caratteristiche del campione.

Per i concimi a base di nitrato di ammonio ad elevato tenore di azoto, mantenere i campioni finali ad una temperatura compresa tra 0 e 25°C.

7. Condizionamento dei campioni finali

Sigillare ed etichettare i recipienti o le confezioni (la etichetta deve essere incorporata nel sigillo), in modo che non possano essere aperti senza violare il sigillo.

8. Verbali del campionamento

Per ogni operazione di campionamento deve essere redatto un verbale, secondo quanto previsto dall'art. 105 regio decreto 1° luglio 1926, n. 1361, regolamento per la esecuzione del regio decreto legge 15 ottobre 1925, n. 2033, convertito in legge con la legge 18 marzo 1926, n. 562, che permetta di identificare senza equivoci la partita campionata.

---

(1) Se necessario, schiacciare i grumi, togliendoli eventualmente dalla massa e riunendo quindi il tutto.

9. Destinazione dei campioni

Per ciascuna partita trasmettere nel più breve tempo tre campioni finali al laboratorio incaricato dell'analisi con una copia del verbale di prelevamento, riportante, tra l'altro, le indicazioni necessarie all'analisi stessa. Il quarto campione viene lasciato al detentore della merce.

(*) SONDA PER IL PRELIEVO DEI CAMPIONI DI FERTILIZZANTI

La sonda nel suo insieme si presenta come un'asta cilindrica cava di cm. 92 compresa l'impugnatura e la punta di fondo (1) e consta di 2 tubi concentrici di lamiera in acciaio inossidabile di mm. 1 di spessore. Il più esterno (3), lungo cm. 75, termina in basso con una punta acuta ed in alto con un robusto manicotto metallico con apertura laterale a gancio. Sul fianco, allineate, porta 4 aperture rettangolari di cm. 15 x 2,5.

Il tubo interno (2), lungo cm. 80 per 4 di diametro, è chiuso in basso con tappo ed in alto porta una manopola o gruccia per la impugnatura fermata al tubo con vite a testa sporgente.

Sul fianco del tubo interno sono allineate 4 aperture rettangolari di cm. 15 x 2,5 disposte come le precedenti, ma con margine laterale tagliente e fra l'una e l'altra, il tubo è diviso in 4 caselle.

Quando questo tubo è introdotto in quello esterno e la vite sporgente è penetrata nella fessura del manicotto del tubo esterno, se si gira la manopola in modo di agganciarlo, le fessure dei due tubi non corrispondono e la sonda è chiusa.

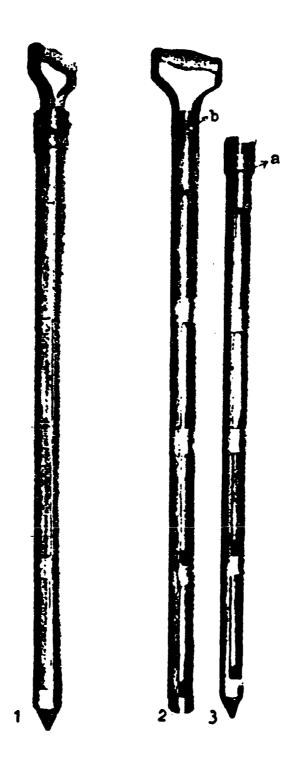
Introdotta così la sonda nel sacco posto verticalmente e raggiunto il fondo, si gira la manopola in modo da aprire la sonda per facilitarne la caduta del fertilizzante nelle caselle, poi si chiude e si estrae.

Le singole porzioni di fertilizzante delle caselle rappresentano fedelmente il contenuto del sacco lungo la direzione del sondaggio e, di conseguenza, quello di tutto il sacco.

1) - Sonda chiusa pronta per essere introdotta nel sacco.

2) - Tubo interno: b) vite a testa sporgente.

3) - Tubo esterno: a) manicotto con apertura laterale.

b
a
1
2
3

PARTE PRIMA - METODI DI ANALISI CEE

I seguenti metodi si applicano ai concimi semplici a base di nitrato ammonico con titolo in azoto uguale o superiore al 28 per cento in peso, per il controllo dei requisiti riportati nella premessa dell'allegato 1 B, punto 1.8., alla legge 19 ottobre 1984, n. 748.

METODO 1. METODO DI APPLICAZIONE DEI CICLI TERMICI

1. Oggetto e campo di applicazione

Il presente documento fissa i procedimenti da seguire per sottoporre il campione ai cicli termici che precedono l'esecuzione della determinazione della ritenzione di olio per i concimi semplici a base di nitrato di ammonio ad elevato titolo di azoto.

2. Principio e definizione

Il campione viene riscaldato in un matraccio Erlenmeyer dalla temperatura ambiente sino a 50°C e mantenuto a tale temperatura per due ore (fase a 50°C).
Il campione viene quindi raffreddato alla temperatura di 25°C e mantenuto a tale temperatura per due ore (fase a 25°C).
La successione delle due fasi a 50°C e a 25°C costituisce un ciclo termico.
Dopo aver subito due cicli termici il campione viene conservato ad una temperatura di 20 ± 3°C in attesa della determinazione della ritenzione di olio.

3. Apparecchiatura

Normale apparecchiatura di laboratorio, in particolare:

- bagnimaria termostatati rispettivamente a 25 ± 1°C e a 50 ± 1°C;

- beute della capacità di 150 ml.

4. Procedimento

Porre un campione di 70 ± 5 g in una beuta e chiuderla quindi ermeticamente.
Trasferire ogni due ore ciascuna beuta dal bagno a 50°C al bagno a 25°C e viceversa.
Mantenere l'acqua di ciascun bagno a temperatura costante ed assicurarne la rapida agitazione avendo cura che il campione permanga al di sotto del livello dell'acqua.
Proteggere il tappo dalla condensazione con un cappuccio di gomma spugnosa.

METODO 2. DETERMINAZIONE DELLA RITENZIONE DI OLIO

1. Oggetto e campo di applicazione

Il presente documento fissa il procedimento da seguire per determinare la ritenzione di olio dei concimi semplici a base di nitrato di ammonio ad elevato titolo di azoto.

Il metodo è applicabile a concimi prilled e granulati che non contengono sostanze solubili in olio.

2. Definizione

Ritenzione di olio di un concime: la quantità di olio trattenuta dal concime determinata nelle condizioni operative descritte ed espressa in percentuale di massa.

3. Principio

Immersione totale del campione in gasolio per un tempo determinato seguita da sgocciolamento dell'eccesso di gasolio nelle condizioni specificate. Misura dell'aumento di massa del campione.

4. Reattivo

Gasolio
Viscosità massima: 5 mPa.s a 40°C
Densità: da 0,8 a 0,85 g/ml a 20°C
Contenuto in zolfo: ≤ 1,0% (m/m)
Ceneri: ≤ 0,1% (m/m)

5. Apparecchiatura

Normale attrezzatura di laboratorio, e inoltre:

5.1 Bilancia analitica, sensibilità 0,01 g
5.2 Becher da 500 ml
5.3 Imbuto di plastica, preferibilmente con la parte superiore cilindrica ed avente un diametro di circa 200 mm
5.4 Setaccio di controllo a maglie di 0,5 mm, che possa essere inserito nell'imbuto (5.3)

NOTA: le dimensioni del setaccio devono essere tali che si sovrappongano soltanto pochi granuli e che il gasolio possa sgocciolare facilmente.

5.5 Carta da filtro a filtrazione rapida, crespata, morbida, densità 150 g/m^2

5.6 Salviette assorbenti tipo kleenex

6. Procedimento

Si eseguono due determinazicni in rapida successione su due diverse porzioni dello stesso campione.

6.1 Scartare le particelle inferiori a 0,5 mm per mezzo del setaccio (5.4). Per ogni singola determinazione pesare 50 g del campione nel becher (5.2) con la precisione di 0,01 g. Aggiungere gasolio (4) in modo tale da coprire completamente i granuli e agitare con cautela onde bagnare completamente la loro superficie. Lasciare il campione per un'ora nel becher coperto da un vetro da orologio alla temperatura di 25 ± 2°C.

6.2 Filtrare quantitativamente il contenuto del becher attraverso l'imbuto (5.3) munito del setaccio (5.4). Lasciare il campione sul setaccio per un'ora per far defluire la maggior parte dell'eccesso di gasolio.

6.3 Stendere un doppio foglio di carta da filtro (5.5) (circa 500 x 500 mm) su una superficie liscia, piegando verso l'alto i quattro bordi dei due fogli per una larghezza di circa 40 mm onde evitare che i granuli rotolino via. Disporre al centro della carta da filtro due salviette assorbenti sovrapposte (5.6). Versare tutto il contenuto del setaccio (5.4) su tali salviette e spargerlo uniformemente con un pennello soffice e piatto. Dopo due minuti sollevare un lato della salvietta per versare i granuli sulla carta da filtro sottostante e spargerli uniformemente con il pennello. Stendere, sul campione, un altro foglio di carta da filtro, anche questo con i bordi ripiegati verso l'alto, e fare rotolare i granuli tra i fogli di carta da filtro con movimenti circolari esercitando nel contempo una leggera pressione. Ogni otto

movimenti circolari fermarsi e sollevare i bordi opposti dei fogli di carta da filtro in modo da riportare al centro i granuli che sono rotolati verso il bordo del foglio. Seguire il seguente ritmo: effettuare quattro movimenti circolari completi prima in senso orario e poi in senso antiorario riportando quindi i granuli al centro come sopra descritto. Questa operazione va ripetuta tre volte (24 movimenti circolari, sollevando il bordo dei fogli due volte). Inserire con precauzione un nuovo foglio di carta da filtro tra i due fogli inferiori; sollevare quindi i bordi del foglio su cui poggiano i granuli facendo rotolare questi ultimi sopra il nuovo foglio. Coprire i granuli con un nuovo foglio e ripetere lo stesso procedimento descritto sopra. Subito dopo l'operazione, trasferire i granuli in un cristallizzatore e pesare con l'approssimazione di 0,01 g per determinare il peso della quantità di gasolio assorbito.

6.4 Ripetizione dell'operazione di rotolamento e della pesata.

Se la quantità di gasolio ritenuta dalla porzione di campione risulta essere 2,00 g, porre il campione su un nuovo strato di carta da filtro e ripetere l'operazione di rotolamento, sollevando i bordi come descritto al punto 6.3 (2 x 8 movimenti circolari, sollevando una volta). Quindi ripesare il campione.

7. Espressione dei risultati

7.1 Metodo di calcolo e formula

La ritenzione di olio espressa in percentuale di massa del campione setacciato, è data dalla formula:

$$\text{Ritenzione d'olio} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

dove

m_1 = massa in grammi del campione setacciato (6.1);

m_2 = massa in grammi del campione (par. 6.3 o 6.4 rispettivamente) risultante dall'ultima pesata.

Prendere come risultato la media aritmetica delle due determinazioni.

METODO 3. DOSAGGIO DEI COMPONENTI COMBUSTIBILI

1. Oggetto e campo di applicazione

Il presente documento fissa il procedimento da seguire per il dosaggio del materiale combustibile nei concimi semplici a base di nitrato di ammonio ad elevato titolo di azoto.

2. Principio

Si elimina innanzitutto con un acido il biossido di carbonio prodotto dagli additivi inorganici. Si ossidano i composti organici con una miscela acido cromico/acido solforico. Si fa assorbire da una soluzione di idrossido di bario il biossido di carbonio che si forma. Si scioglie il precipitato in una soluzione di acido cloridrico e lo si determina per titolazione di ritorno con una soluzione di idrossido di sodio.

3. Reattivi

3.1 Ossido di cromo (VI) CrO_3 p.a.

3.2 Acido solforico al 60% in volume:
- Versare in un becher da 1 litro 360 ml di acqua ed aggiungere con cautela 640 ml di acido solforico (densità a 20°C = 1,83 g/ml).

3.3 Soluzione di nitrato d'argento: 0,1 M

3.4 Idrossido di bario: pesare 15 g di idrossido di bario ($Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$). Sciogliere completamente in acqua calda. Lasciare raffreddare e versare in un matraccio da un litro. Portare a volume e agitare. Filtrare su filtro a pieghe.

3.5 Soluzione titolata di acido cloridrico: 0,1M.

3.6 Soluzione titolata di idrossido di sodio: 0,1M.

3.7 Soluzione di blu di bromofenolo in acqua: 0,4 g/l.

3.8 Soluzione di fenolftaleina in etanolo al 60% in volume: 1 g/l.

3.9 Amianto sodato: dimensione delle particelle: 1,0 - 1,5 mm circa.

3.10 Acqua distillata bollita di recente per eliminare il biossido di carbonio.

4. Apparecchiatura

4.1 Comune attrezzatura di laboratorio e in particolare:

- crogiolo filtrante con setto di vetro sinterizzato, della capacità di 15 ml; diametro del setto: 20 mm; altezza totale: 50 mm; porosità 4 (diametro dei pori 5-15µm);
- becher da 600 ml.

4.2 Azoto compresso.

4.3 Apparecchiatura composta dalle parti seguenti, raccordate possibilmente con giunti sferici smerigliati (vedere fig. 1):

4.3.1 Tubo di assorbimento A, lungo circa 200 mm e con un diametro di 30 mm, riempito di amianto sodato (3.9) trattenuto da tamponi.

4.3.2 Pallone di reazione a fondo rotondo B da 500 ml, munito di tubo laterale.

4.3.3 Colonna di Vigreux lunga circa 150 mm (C').

4.3.4 Refrigerante C a doppia parete, lungo circa 200 mm.

4.3.5 Bottiglia di Drechsel D avente lo scopo di trattenere l'acido eventualmente distillato in eccesso.

4.3.6 Bagno di ghiaccio E per il raffreddamento della bottiglia di Drechsel.

4.3.7 Due assorbitori F_1 e F_2 con diametro da 32 a 35 mm, il cui distributore di gas è costituito da un disco di 10 mm in vetro sinterizzato a bassa porosità.

4.3.8 Pompa aspirante e dispositivo G per regolare l'aspirazione costituito da un elemento a T in vetro inserito nel circuito e il cui braccio libero è collegato ad un sottile tubo capillare per mezzo di un corto tubo di gomma munito di pinza a vite.

ATTENZIONE: l'impiego di una soluzione bollente di acido cromico in un'apparecchiatura sotto vuoto è pericoloso e richiede che si prendano adeguate precauzioni.

5. Modo di operare

5.1 Campione per le analisi

Pesare con l'approssimazione di 0,001 g circa 10 g di nitrato d'ammonio.

5.2 Eliminazione dell'anidride carbonica proveniente dai carbonati

Porre il campione nel pallone di reazione B. Aggiungere 100 ml di H_2SO_4 (3.2). A temperatura ambiente i granuli si dissolvono in 10 minuti circa. Montare l'apparecchiatura come indicato in figura: collegare un'estremità del tubo di assorbimento (A) con la fonte di azoto (4.2) per mezzo di una guardia idraulica contenente 5-6 mm di mercurio, e l'altra estremità con il tubo di alimentazione che pesca nel pallone di reazione. Montare la colonna di Vigreux (C') ed il refrigerante (C) alimentato con acqua di raffreddamento. Dopo aver regolato il flusso di azoto in modo da ottenere una moderata corrente attraverso la soluzione, portare ad ebollizione e riscaldare ancora per due minuti. A questo punto non dovrebbe più aversi effervescenza; in caso contrario riscaldare per altri 30 minuti. Lasciare raffreddare per almeno 20 minuti in corrente d'azoto.

Completare il montaggio dell'apparecchiatura come indicato in figura collegando il tubo del refrigerante alla bottiglia di Drechsel (D) e quest'ultima agli assorbitori F_1 e F_2. Mantenere durante il montaggio la circolazione della corrente di azoto. Introdurre rapidamente 50 ml di soluzione di idrossido di bario (3.4) in ciascuno degli assorbitori (F_1 e F_2).

Far gorgogliare per circa 10 minuti una corrente di azoto. La soluzione negli assorbitori deve restare limpida; in caso contrario, ripetere il procedimento di eliminazione dei carbonati.

5.3 Ossidazione ed assorbimento

Dopo aver estratto il tubo di alimentazione dell'azoto, introdurre rapidamente attraverso il collo laterale del pallone di reazione (B) 20 g di triossido di cromo (3.1) e 6 ml della soluzione di nitrato d'argento (3.3). Collegare l'apparecchiatura alla pompa aspirante e regolare il flusso di azoto in modo da far gorgogliare una quantità costante di gas attraverso gli assorbitori in vetro sinterizzato F_1 e F_2.

Riscaldare il contenuto del pallone di reazione (B) sino all'ebollizione e mantenervelo per un'ora e mezzo (*). Potrebbe essere necessario intervenire sul dispositivo regolatore (G) per regolare il flusso di azoto nel caso in cui il carbonato di bario ostruisca i dischi sinterizzati. L'operazione è condotta bene quando la soluzione di idrossido di bario nell'assorbitore F_2 resta limpida. In caso contrario occorre ripetere la prova.

Interrompere il riscaldamento e smontare l'apparecchiatura. Lavare ogni distributore internamente ed esternamente per rimuovere l'idrossido di bario e raccogliere le acque di lavaggio nell'assorbitore corrispondente. Disporre i distributori l'uno dopo l'altro in un becher di 600 ml che servirà successivamente per il dosaggio. Filtrare rapidamente sotto vuoto il contenuto dell'assorbitore F_2 e quindi dell'assorbitore F_1 sul crogiolo in vetro sinterizzato. Raccogliere il precipitato sciacquando gli assorbitori con acqua (3.10) e lavare quindi il crogiolo con 50 ml nella stessa acqua. Collocare il crogiolo nel becher da 600 ml ed aggiungere circa 100 ml di acqua bollita (3.10). Versare 50 ml di acqua bollita in ogni assorbitore e far passare per 5 minuti attraverso i distributori una corrente di azoto. Unire queste acque a quelle del becher. Ripetere ancora una volta l'operazione per essere sicuri del perfetto lavaggio dei distributori.

(*) Per la maggior parte delle sostanze organiche, in presenza di catalizzatore al nitrato di argento, è sufficiente un tempo di reazione di 1 ora e mezza.

5.4 Determinazione dei carbonati provenienti da materiale organico

Aggiungere nel becher 5 gocce di fenolftaleina (3.8). La soluzione vira al rosso. Aggiungere goccia a goccia acido cloridrico (3.5) sino a scomparsa del colore rosso. Agitare bene la soluzione nel crogiolo per verificare che non ricompaia la colorazione rossa. Aggiungere 5 gocce di blu di bromofenolo e titolare con l'acido cloridrico sino al viraggio al giallo. Aggiungere altri 10 ml di acido cloridrico.

Portare ad ebollizione la soluzione e mantenervela per non più di un minuto. Verificare attentamente che nel liquido non si abbia più precipitato.

Far raffreddare e titolare poi l'eccesso di acido con la soluzione di idrossido di sodio (3.6).

6. Prova in bianco

Effettuare una prova in bianco seguendo lo stesso procedimento ed utilizzando la stessa quantità dei vari reattivi.

7. Espressione dei risultati

Il tenore dei componenti combustibili (C), espresso come percentuale in massa del carbonio presente nel campione, è dato dalla formula

$$C\% = 0,06 \times \frac{V_1 - V_2}{E}$$

dove

E = massa in grammi del campione di prova;

V_1 = volume totale in millilitri di acido cloridrico 0,1 M aggiunto dopo il cambiamento di colore della fenolftaleina;

V_2 = volume in millilitri della soluzione di idrossido di sodio usato per la titolazione di ritorno.

A = Tubo di assorbimento riempito con amianto sodato
B = Pallone di reazione
C' = Collona di Vigreux da 150 mm
C = Refrigerante a doppia parete, da 200 mm
D = Bottiglia di Drechsel da 250 ml
E = Bagno di ghiaccio
F_1 F_2 = Assorbitori; diametro 32-35 mm, corredati di giunti sferici in vetro smerigliato; distributore con disco da 10 mm in vetro sinterizzato a bassa porosità

G dispositivo per regolare l'aspirazione

Figura 1

METODO 4. DETERMINAZIONE DEI VALORI DEL pH

1. Oggetto e campo d'applicazione

Il presente documento fissa il procedimento per determinare il pH di una soluzione di un concime semplice a base di nitrato di ammonio ad elevato titolo di azoto.

2. Principio

Misurazione del pH di una soluzione di nitrato di ammonio per mezzo di un pHmetro.

3. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata, esente da biossido di carbonio.

3.1 Soluzione tampone, pH 6,88 a 20°C

Sciogliere 3,40 $\pm$ 0,01 g di fosfato monopotassico (KH_2PO_4) in circa 400 ml di acqua. Sciogliere inoltre 3,55 $\pm$ 0,01 g di fosfato monosodico (Na_2HPO_4) in circa 400 ml di acqua. Trasferire quantitativamente le due soluzioni in un pallone tarato da 1000 ml, portare a volume e omogeneizzare. Conservare tale soluzione in un recipiente a chiusura ermetica.

3.2 Soluzione tampone pH = 4,00 a 20°C

Sciogliere 10,21 $\pm$ 0,01 g di ftalato monopotassico ($KHC_8O_4H_4$) in acqua, trasferire quantitativamente in un pallone tarato da 1000 ml, portare a volume ed omogeneizzare.
Conservare tale soluzione in un recipiente a chiusura ermetica.

3.3 Si possono usare le soluzioni tampone reperibili in commercio.

4. Apparecchiatura

pH-metro, con un elettrodo di vetro ed uno a calomelano o elettrodi equivalenti, sensibilità 0,05 unità pH.

5. Modo di operare

5.1 Taratura del pH-metro

Tarare il pH-metro (4) alla temperatura di 20 ± 1°C, usando le soluzioni tampone (3.1), (3.2) o (3.3). Far passare una leggera corrente di azoto sulla superficie della soluzione mantenendovela per tutta la durata della prova.

5.2 Determinazione

Versare 100 ml di acqua su 10 ± 0,01 g di campione in un becher da 250 ml. Eliminare le parti insolubili per filtrazione, decantazione o centrifugazione. Misurare il pH della soluzione limpida alla temperatura di 20 ± 1°C seguendo lo stesso procedimento adottato per la taratura del pH-metro.

6. Espressione dei risultati

Esprimere il risultato in unità pH, con l'approssimazione di 0,1 unità, e specificare la temperatura alla quale si è operato.

METODO 5. ANALISI GRANULOMETRICA

1. Oggetto e campo di applicazione

Il presente documento fissa il procedimento da seguire per la setacciatura di prova dei concimi semplici a base di nitrato di ammonio ad elevato titolo di azoto.

2. Principio

Il campione da sottoporre a prova viene vagliato manualmente o meccanicamente con una serie di tre setacci. Si pesa quindi la massa trattenuta da ciascuno di essi e si calcolano le percentuali del materiale che passa attraverso i setacci.

3. Apparecchiatura

3.1 Setacci di prova a rete metallica del diametro di 200 mm con maglie rispettivamente di 2,0 mm, di 1,0 mm e 0,5 mm di serie normalizzate. Un coperchio ed un contenitore per i setacci.

3.2 Bilancia con sensibilità di 0,1 g.

3.3 Vibratore meccanico (se disponibile) in grado di imprimere ai setacci movimenti verticali e orizzontali.

4. Modò di operare

4.1 Il campione è suddiviso in modo rappresentativo in porzioni di circa 100 g.

4.2 Pesare una di queste porzioni con l'approssimazione di 0,1 g.

4.3 Disporre i setacci in ordine crescente di apertura di maglie: contenitore, 0,5 mm, 1 mm, 2 mm e collocare la frazione preventivamente pesata nel setaccio superiore.
Fissare il coperchio sopra la serie di setacci.

4.4 Agitare manualmente o meccanicamente, imprimendo movimenti verticali e orizzontali e, nel caso del procedimento manuale, battere ogni tanto leggermente. Continuare quest'operazione per 10 minuti oppure sino a quando la quantità che passa in un minuto attraverso ogni setaccio sia inferiore a 0,1 g.

4.5 Togliere nell'ordine i setacci e raccogliere il materiale in essi contenuto; spazzolare delicatamente, se necessario, il rovescio del setaccio con un pennello morbido.

4.6 Pesare, con l'approssimazione di 0,1 g, il materiale rimasto su ciascun setaccio e quello raccolto nel contenitore.

5. Valutazione dei risultati

5.1 Esprimere la massa di ciascuna frazione in percentuale della massa totale delle frazioni (e non della massa iniziale).
Calcolare la percentuale raccolta nel contenitore (particelle $<$ 0,5 mm), sia A%.
Calcolare la percentuale trattenuta dal setaccio di 0,5 mm, sia B%.
Calcolare la percentuale che ha attraversato il setaccio da 1,0 mm, cioè (A + B)%.
La somma delle masse delle frazioni non deve differire dalla massa iniziale di più del 2%.

5.2 Effettuare almeno due analisi separate; i singoli risultati per A non devono discostarsi fra di loro di più dell'1% e per B di più dell'1,5%. In caso contrario ripetere la prova.

6. Espressione dei risultati

6.1 Riportare la media dei due valori di A e quella dei due valori di A + B ottenuti.

METODO 6. DETERMINAZIONE DEL TENORE DI CLORO (CLORURI)

1. Oggetto e campo di applicazione

Il presente documento fissa il procedimento per la determinazione del tenore di cloro (cloruri) nei concimi semplici a base di nitrato di ammonio ad elevato titolo di azoto.

2. Principio

I cloruri sciolti in acqua vengono determinati per titolazione potenziometrica con nitrato di argento in soluzione acida.

3. Reattivi

Acqua distillata o demineralizzata, esente da cloruri.

3.1 Acetone p.a.

3.2 Acido nitrico concentrato (densità a 20°C = 1,40 g/ml).

3.3 Soluzione titolata di nitrato d'argento 0,1 M. Conservare in bottiglie di vetro scuro.

3.4 Soluzione titolata di nitrato d'argento 0,004 M (preparare al momento dell'uso).

3.5 Soluzione standard di cloruro di potassio 0,1 M.
Pesare, con l'approssimazione di 0,1 mg, 3,7276 g di cloruro di potassio p.a., preventivamente essiccato per un'ora in una stufa a 130°C e raffreddato in un essiccatore fino a temperatura ambiente. Scioglierli in poca acqua, trasferire quantitativamente la soluzione in un pallone tarato da 500 ml, portare a volume e agitare.

3.6 Soluzione standard di cloruro di potassio 0,004 M (preparare al momento dell'uso).

4. Apparecchiatura

4.1 Potenziometro con elettrodo indicatore d'argento ed elettrodo di riferimento al calomelano; sensibilità 2 mV potenziale da - 500 a + 500 mV.

4.2 Ponte salino, contenente una soluzione satura di nitrato di potassio, collegato con l'elettrodo al calomelano (4.1) provvisto all'estremità di setti porosi.

NOTA: Il ponte non è necessario se si impiegano elettrodi di argento e di solfato di mercurio.

4.3 Agitatore magnetico con barretta rivestita in teflon.

4.4 Microburetta a punta sottile, graduata in 0,01 ml.

5. Modo di operare

5.1 Standardizzazione della soluzione di nitrato di argento

Prelevare 5,00 ml e 10,00 ml delle soluzioni standards di cloruro di potassio (3.5 o 3.6) e versarle in due becher a base larga di capacità adeguata (ad esempio 250 ml). Effettuare sul contenuto di ciascun becher la seguente titolazione: aggiungere 5 ml della soluzione di acido nitrico (3.2), 120 ml di acetone (3.1) e l'acqua necessaria per portare il volume complessivo a circa 150 ml; introdurre nel becher la barretta dell'agitatore magnetico (4.3) e metterlo in moto; immergere l'elettrodo di argento (4.1) e l'estremità libera del ponte (4.2) nella soluzione; collegare gli elettrodi al potenziometro (4.1) e annotare il valore del potenziale iniziale dopo aver controllato lo zero dello strumento.

Con la microburetta (4.4), titolare aggiungendo 4 o 9 ml rispettivamente della soluzione di nitrato di argento corrispondente alla soluzione di cloruro di potassio utilizzata. Continuare ad aggiungere quantità successive di 0,1 ml per le soluzioni 0,004 M e di 0,05 ml per le soluzioni di 0,1 M. Dopo ogni aggiunta attendere la stabilizzazione del potenziale.

Annotare nelle prime due colonne di una tabella i volumi aggiunti ed i valori corrispondenti del potenziale.

In una terza colonna annotare gli incrementi successivi ($\Delta_1 E$) del potenziale E. In una quarta colonna annotare le differenze ($\Delta_2 E$), positive o negative, tra gli incrementi di potenziale ($\Delta_1 E$). La fine della titolazione corrisponde all'aggiunta di quella porzione di 0,1 o 0,05 ml (V_1) della soluzione di nitrato di argento che dà il valore massimo di $\Delta_1 E$.

Il volume esatto (V_{eq}) della soluzione di nitrato d'argento corrispondente alla fine della reazione è dato dalla formula:

$$V_{eq} = V_0 + V_1 \times \frac{b}{B}$$

dove

V_0 è il volume totale, in millilitri, della soluzione di nitrato d'argento immediatamente inferiore al volume che ha dato il massimo incremento di $\Delta_1 E$;

V_1 è il volume, in millilitri, dell'ultima porzione della soluzione di nitrato di argento aggiunta (0,1 o 0,05 ml);

b è l'ultimo valore positivo di $\Delta_2 E$;

B è la somma dei valori assoluti dell'ultimo valore positivo di $\Delta_2 E$ e del primo valore negativo di $\Delta_2 E$ (cfr. esempio nella tab. 1).

5.2 Prova in bianco

Effettuare una prova in bianco e tenerne conto nel calcolo del risultato finale.

Il valore V_4 della prova in bianco dei reattivi è dato, in millilitri, dalla formula

$$V_4 = 2V_3 - V_2$$

dove

V_2 è il valore, in millilitri, del volume esatto (V_{eq}) della soluzione di nitrato di argento corrispondente alla titolazione dei 10 ml della soluzione standard di cloruro di potassio utilizzata;

V_3 è il valore, in millilitri, del volume esatto (V_{eq}) della soluzione di nitrato di argento corrispondente alla titolazione di 5 ml della soluzione standard di cloruro di potassio utilizzata.

5.3 Prova di controllo

La prova in bianco può servire, al tempo stesso, a controllare il buon funzionamento dell'apparecchio e la corretta esecuzione del procedimento.

5.4 Dosaggio

Prelevare una porzione del campione compresa fra 10 e 20 g e pesarla con l'approssimazione di 0,01 g. Trasferirla quantitativamente in un becher da 250 ml. Aggiungere 20 ml di acqua, 5 ml di soluzione di acido nitrico (3.2), 120 ml di acetone (3.1) e l'acqua necessaria a portare il volume totale a circa 150 ml.

Introdurre nel becher la barretta dell'agitatore magnetico (4.3), porre il becher nell'agitatore e mettere questo in moto. Immergere l'elettrodo d'argento (4.1) e l'estremità libera del ponte salino (4.2) nella soluzione, collegare gli elettrodi al potenziometro (4.1) ed annotare il valore del potenziale iniziale dopo aver controllato lo zero dello strumento.

Titolare con la soluzione di nitrato d'argento, per mezzo della microburetta (4.4), con aggiunte successive di 0,1 ml. Dopo ogni aggiunta, aspettare la stabilizzazione del potenziale.

Continuare la titolazione come specificato in 5.1, cominciando dal quanto paragrafo: "Annotare, nelle prime due colonne di una tabella, i volumi aggiunti ed i valori corrispondenti del potenziale ...".

6. Espressione dei risultati

Esprimere il risultato dell'analisi in percentuale di cloro contenuto nel campione tal quale.

Calcolare la percentuale in cloro (Cl) per mezzo della formula:

$$Cl\% = \frac{0{,}03545 \times T \times (V5 - V4) \times 100}{m}$$

dove

T è la molarità della soluzione di nitrato di argento utilizzata;

V4 è il risultato, in millilitri, della prova in bianco (5.2);

V5 è il valore, in millilitri, di V_{eq} corrispondente al dosaggio (5.4);

m è la massa, in grammi, del campione.

Tabella 1

Esempio

Volume della soluzione di nitrato d'argento V	Potenziale E	$\Delta_1 E$	$\Delta_2 E$
ml	mV		
4,80	176		
		35	
4,90	211		+ 37
		72	
5,00	283		- 49
		23	
5,10	306		- 10
		13	
5,20	319		

$$V_{EQ} = 4{,}9 + 0{,}1 \times \frac{37}{37 + 49} = 4{,}943$$

METODO 7. DETERMINAZIONE DEL RAME

1. Oggetto e campo di applicazione

Il presente documento fissa il procedimento per la determinazione del tenore in rame dei concimi semplici a base di nitrato di ammonio ad elevato tenore di azoto.

2. Principio

Si scioglie il campione in acido cloridrico diluito e si determina il tenore in rame per spettrofotometria di assorbimento atomico.

3. Reattivi

3.1 Acido cloridrico (densità a 20°C = 1,18 g/ml).

3.2 Soluzione 6 M di acido cloridrico.

3.3 Soluzione 0,5 M di acido cloridrico.

3.4 Nitrato di ammonio.

3.5 Acqua ossigenata al 30%.

3.6 Soluzione di rame (1) (soluzione madre): pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 1 g di rame puro; scioglierlo in 25 ml di una soluzione 6 M di acido cloridrico (3.2), aggiungere 2 ml di acqua ossigenata (3.5) e diluire con acqua fino ad un litro.
1 ml di questa soluzione contiene 1000 μg di rame (Cu).

3.6.1 Soluzione di rame (diluita): diluire 10 ml della soluzione madre (3.6) con acqua fino a 100 ml e diluire quindi 10 ml della soluzione ottenuta con acqua fino a 100 ml.
1 ml di quest'ultima soluzione contiene 10 μg di rame (Cu).
Preparare questa soluzione al momento dell'uso.

---

(1) Si può utilizzare una soluzione titolata di rame disponibile in commercio.

4. Attrezzatura

Spettrofotometro di assorbimento atomico con lampada al rame (lunghezza d'onda 324,8 nm).

5. Modo di operare

5.1 Preparazione della soluzione per l'analisi

Pesare, con l'approssimazione di 0,001 g, 25 g del campione, porlo in un becher da 400 ml; aggiungere con cautela 20 ml di acido cloridrico (3.1) (la reazione può essere violenta per lo sviluppo di biossido di carbonio). Se necessario, aggiungere altro acido cloridrico. Quando l'effervescenza avrà avuto termine, fare essiccare a bagnomaria, rimescolando di tanto in tanto con una bacchetta di vetro. Aggiungere 15 ml della soluzione 6 M di acido cloridrico (3.2) e 120 ml di acqua. Rimescolare con la bacchetta di vetro, che deve essere lasciata nel becher, e coprire il becher con un vetro da orologio. Far bollire dolcemente la soluzione fino a completa dissoluzione e poi raffreddare.

Trasferire quantitativamente la soluzione in un matraccio tarato da 250 ml, lavando il becher una volta con 5 ml di acido cloridrico 6 M (3.2) e due volte con 5 ml di acqua bollente. Portare a volume con acido cloridrico 0,5 M (3.3) e omogeneizzare accuratamente. Filtrare su carta da filtro esente da rame(*), scartando i primi 50 ml di filtrato.

5.2 Prova in bianco

Effettuare una prova in bianco e tenerne conto nel calcolo dei risultati finali.

5.3 Determinazione

5.3.1 Preparazione delle soluzioni contenenti il campione e di quella in bianco

(*) Whatman 541 o equivalente.

Diluire le soluzioni contenenti il campione (5.1) e la soluzione in bianco (5.2) con la soluzione 0,5 M di acido cloridrico (3.3) fino ad una concentrazione di rame compresa nel campo di misurazione ottimale dello spettrofotometro. Di solito non è necessario diluire.

5.3.2 Preparazione della soluzione di taratura

Preparare, diluendo la soluzione standard (3.6.1) con la soluzione 0,5 M di acido cloridrico (3.3), almeno 5 soluzioni di riferimento corrispondenti al campo di misurazione ottimale dello spettrofotometro (da 0 a 5,0 μg/ml di Cu). Prima di portare a volume, aggiungere a ciascuna soluzione nitrato di ammonio (3.4) fino ad ottenere una concentrazione di 160 mg/ml.

5.4 Misurazione

Predisporre lo spettrofotometro (4) alla lunghezza d'onda di 324,8 nm usando una fiamma ossidante aria-acetilene. Spruzzare successivamente per tre volte le soluzioni di riferimento (5.3.2), la soluzione contenente il campione e la soluzione in bianco (5.3.1), lavando a fondo lo strumento ad ogni vaporizzazione con acqua distillata. Tracciare la curva di taratura riportando in ordinate gli assorbimenti medi di ciascuno degli standard usato e in ascisse le concentrazioni corrispondenti di rame in μg/ml.

Determinare la concentrazione di Cu delle soluzioni contenenti il campione e di quella in bianco tramite la curva di taratura.

6. Espressione dei risultati

Calcolare il tenore di rame del campione tenendo conto del peso del campione prelevato, delle diluizioni effettuate nel corso dell'analisi e del valore in bianco. Esprimere il risultato in mg di Cu/kg.

PARTE SECONDA - METODI DI ANALISI NAZIONALI

DETERMINAZIONE DEL CARBONIO ORGANICO SECONDO SPRINGER-KLEE (METODO VOLUMETRICO)

1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo volumetrico per la determinazione del carbonio organico di origine biologica.

Il metodo è applicabile agli ammendanti organici, ai concimi organici e organo-minerali con l'esclusione di quelli contenenti prodotti a lenta cessione di azoto come: urea-formaldeide, crotonilidendiurea, isobutilendiurea, ecc. La presenza di formurea può venire accertata, previa idrolisi ed identificazione della aldeide formica con acido cromotropico.

2. Principio

Ossidazione della sostanza organica per trattamento a condizioni definite di acidità e di temperatura (160°C) con quantità note di dicromato di potassio.

La quantità di dicromato di potassio consumata nella reazione può essere determinata titolando direttamente il dicromato rimasto con una soluzione di solfato ferroso, oppure mediante titolazione di ritorno di un eccesso misurato di solfato ferroso con dicromato di potassio.

La titolazione in entrambi i casi può essere eseguita con un titolatore automatico oppure manualmente. Per la titolazione manuale si usa come indicatore il 4-difenilammina solfonato di bario o di sodio.

3. Interferenze

Tra le numerose interferenze possibili interessano solo quelle da urea e da cloruri, che vengono determinati con i metodi ufficiali.

L'interferenza da urea è eliminata con nitrito di sodio; quella dovuta ai cloruri, se inferiore allo 0,2%, con solfato d'argento, se superiore, come nel caso di concimi organo-minerali contenenti cloruro di potassio, i risultati, ottenuti con il metodo normale, sono corretti in funzione della percentuale di ioni cloruro.

4. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua distillata o di purezza equivalente e reattivi di qualità analitica riconosciuta.

4.1 Acido solforico 96% (m/m), (ρ = 1,84).

4.2 Nitrito di sodio.

4.3 Solfato d'argento.

4.4 Dicromato di potassio $K_2Cr_2O_7$, soluzione 2N: in un matraccio tarato da 1000 ml trasferire 98,08 g di $K_2Cr_2O_7$ polverizzato ed essiccato per 1 ora a 130-140°C; sciogliere, portare a volume con H_2O ed omogeneizzare.

4.5 Acidi fosforico e solforico, miscela: in un matraccio tarato da 1000 ml trasferire circa 500 ml di H_2O ed aggiungere 150 ml di H_3PO_4, 85% (m/m), (ρ = 1,71) e lentamente, sotto agitazione, 150 ml di H_2SO_4 (4.1). Raffreddare, portare a volume con H_2O e omogeneizzare.

4.6 Solfato ferroso $FeSO_4$, soluzione 0,2N: in un matraccio tarato da 1000 trasferire 55,6 g di $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ e addizionare 100 ml di H_2O. Agitare fino a dissoluzione completa. Aggiungere 20 ml di H_2SO_4 (4.1), raffreddare, portare a volume con H_2O ed omogeneizzare. La soluzione deve essere preparata giornalmente.
Titolare la soluzione trasferendone 25 ml esatti in una beuta da 200 ml. Aggiungere 2 ml di miscela fosfo-solforica (4.5) e titolare con la soluzione di dicromato 0,2N (4.8).
Verso il termine (dopo circa 20 ml) aggiungere 8 gocce di indicatore (4.7) e completare la titolazione fino a colorazione violetta. La normalità della soluzione di solfato ferroso (N_1) è data da:

$$N_1 = \frac{V \times N}{25}$$

dove:

V e N sono rispettivamente il volume (ml) e la normalità della soluzione di dicromato (4.8).

4.7 4-difenilammina solfonato di bario (o di sodio), indicatore, soluzione: in un bicchiere da 100 ml trasferire 0,2 g di 4-difenilamminasolfonato di bario (oppure di sodio) e aggiungere 50 ml di acqua. Sciogliere, portare a volume di 100 ml con acqua ed omogeneizzare.

4.8 Dicromato di potassio, soluzione 0,2N: si ottiene per diluizione 1:10 della soluzione 4.4.

5. Apparecchiatura

Corrente attrezzatura da laboratorio e in particolare:

5.1 Setaccio con luce netta delle maglie da 0,25 mm.

5.2 Matraccio per attacco del tipo descritto in fig. 1, di peso non superiore a 140 g, completo di termometro con graduazioni di 1°C.

5.3 Piastre di protezione per bunsen in vetroceramica di tipo CERAN.

5.4 Titolatore automatico corredato da elettrodo combinato di platino per misure di potenziale di ossido-riduzione e microburetta automatica da 5 ml con aggiunte unitarie di 2 µl.

6. Procedimento

6.1 Preparazione del campione per l'analisi:

macinare il campione, setacciarlo con il vaglio (5.1) e rimacinare il residuo fino a passaggio completo attraverso lo stesso setaccio. Omogeneizzare tutte le frazioni. Nel caso si debba seccare il campione prima della macinazione, porlo in stufa a 50-60°C fino a peso costante e tenerne conto nel calcolo.

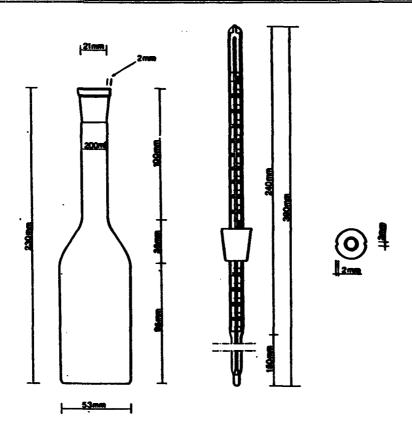



Figura 1. Principali caratteristiche del matraccio utilizzato per la determinazione del carbonio organico.

6.2 Presa del campione:

nel matraccio per attacco (5.2), trasferire una quantità di campione pesata con una precisione di ± 0,001 g e contenente non più di 80 mg di carbonio (C).

6.3 Determinazione in assenza di urea e di cloruri:

6.3.1 Preparazione della soluzione per la titolazione

Per mezzo di una buretta, aggiungere: 20 ml esatti di soluzione di dicromato (4.4) e successivamente goccia a goccia (con buretta) 26 ml esatti di acido solforico (4.1), raffreddando in modo che la temperatura della soluzione sia tra 40 e 50°C.

Inserire il termometro (5.2) e riscaldare con fiamma il più rapidamente possibile per raggiungere la temperatura di 160 $^{+}$ 2°C e mantenerla costante per 10 minuti esatti, agitando di tanto in tan-

to. Raffreddare rapidamente a temperatura ambiente, trasferire quantitativamente in un pallone tarato da 200 ml, portare a volume con acqua ed omogeneizzare. Lasciare decantare la soluzione per 12 ore circa.

6.3.2 Titolazione della soluzione

6.3.2.1 Titolazione diretta

Pipettare dal matraccio da 200 ml, 20 ml di soluzione limpida trasferendoli in una beuta da 250 ml. Aggiungere 2 ml di miscela fosfo-solforica (4.5) ed 8 gocce di indicatore (4.7). Diluire poi con acqua fino a circa 100 ml.

Titolare l'eccesso di dicromato con la soluzione di solfato ferroso 0,2N (4.6) fino al viraggio, cioè al passaggio dal violetto al verde usando, per vedere meglio il viraggio, una sorgente luminosa al di sotto della beuta.

Qualora si disponga del titolatore automatico (5.4) si esegua la titolazione potenziometrica omettendo le aggiunte della miscela fosfo-solforica e dell'indicatore.

6.3.2.2 Titolazione di ritorno

Pipettare dal matraccio da 200 ml, 20 ml di soluzione limpida trasferendoli in una beuta da 250 ml. Aggiungere mediante buretta 25 ml esatti di soluzione di solfato ferroso 0,2N (4.6). Aggiungere poi 2 ml di miscela fosfo-solforica (4.5) ed 8 gocce di indicatore (4.7).

Titolare l'eccesso di solfato ferroso con la soluzione di dicromato 0,2N (4.8) fino a colorazione violetta.

Qualora si disponga del titolatore automatico (5.4), si esegue la titolazione potenziometrica omettendo le aggiunte della miscela fosfo-solforica e dell'indicatore.

6.4 Determinazione in bianco

In entrambi i casi effettuare parallelamente una prova in bianco nelle stesse condizioni, omettendo il campione.

6.5 Determinazione in presenza di urea

Preparare la presa di campione come al punto 6.2, tenendo conto che la quantità di campione non deve contenere più di 80 mg di carbonio, ivi compreso quello ureico.

Aggiungere 2,30 mg di nitrito (4.2) per ogni mg di urea contenuta nel campione, prima dell'aggiunta della soluzione di dicromato.

Operare quindi come al punto 6.3.

Nella prova in bianco aggiungere la stessa quantità di nitrito utilizzata per il campione e una quantità di urea corrispondente a quella in esso contenuta.

6.6 Determinazione in presenza di cloruri

Preparare la presa di campione come al punto 6.2, tenendo conto che la quantità di campione non deve contenere più di 80 mg di carbonio, ivi compreso il cloro espresso come carbonio effettivo (C_e).

6.6.1 Cloruri inferiori al limite dello 0,2%

Aggiungere una quantità di solfato di argento di 4,4 mg per ogni milligrammo di ione cloruro presente nel campione analizzato. In ogni caso non superare la quantità massima di 200 mg di solfato di argento per evitare la formazione di un precipitato bruno, contenente cromo esavalente difficilmente solubile, specie a caldo.

Operare come al punto 6.3.

6.6.2 Cloruri superiori al limite dello 0,2%

Operare come ai punti 6.2 e 6.3, senza aggiungere il solfato d'argento.

Correggere i risultati secondo il punto 7.3.2.

Il metodo è applicabile sino ad un rapporto Cl/C non superiore a 5.

Il tenore dei cloruri può essere dedotto con buona approssimazione dal contenuto in potassio, in quanto nei concimi organo-minerali il cloruro di potassio è di norma l'unica fonte di cloruri, quando siano assenti sostanze organiche contenenti cloruri come il sangue.

Convertire il tenore dell'ossido di potassio in cloro mediante il fattore 0,75269.

7. Espressione dei risultati

Il contenuto di carbonio organico, espresso come percento (m/m) è dato da:

7.1 In assenza di urea e di ioni cloruro

7.1.1 Titolazione diretta:

$$C\% \ (m/m) = \frac{(A - B) \times N_1 \times 0{,}003 \times 200}{20 \times M} \times 100 =$$

$$= \frac{(A - B) \times N_1 \times 3}{M}$$

dove:

A è il volume, espresso in millilitri, di soluzione di solfato ferroso (4.6) consumata per la prova in bianco;

B è il volume, espresso in millilitri, di soluzione di solfato ferroso (4.6) consumata per l'analisi del campione;

N_1 è la normalità della soluzione del solfato ferroso (4.6);

0,003 corrisponde all'equivalente del carbonio;

M è la massa, espressa in grammi, del campione analizzato.

7.1.2 Titolazione di ritorno

$$C\% \ (m/m) = \frac{(B - A) \times N \times 0{,}003 \times 200}{20 \times M} \times 100 =$$

$$= \frac{(B - A) \times N \times 3}{M}$$

dove:

B è il volume, espresso in millilitri, di soluzione di dicromato di potassio (4.8) consumata per l'analisi del campione;

A è il volume, espresso in millilitri, di soluzione di dicromato di potassio (4.8) consumata per la prova in bianco;

N è la normalità della soluzione di dicromato di potassio (4.8);

0,003 corrisponde all'equivalente del carbonio;

M è la massa, espressa in grammi, del campione analizzato.

7.2 In presenza di urea

Applicare le formule del punto 7.1.

7.3 In presenza di cloruri

7.3.1 Se inferiori allo 0,2%

Applicare le formule del punto 7.1.

7.3.2. Se superiori allo 0,2%

La percentuale di carbonio effettivo C_e è data da:

$$C_e \text{ (m/m)} = C\% - 0{,}0846 \times Cl\%$$

dove:

C% è la percentuale (m/m) di carbonio calcolato secondo il punto 7.1;

Cl% è la percentuale (m/m) di ioni cloruro contenuti nel campione;

0,0846 è il rapporto tra le masse di un atomo di carbonio e quattro atomi di cloro.

N.B.: Il certificato di analisi deve riportare l'indicazione "Titolazione diretta" o "Titolazione di ritorno", a seconda del procedimento utilizzato.

Il Ministro dell'agricoltura e delle foreste
MANNINO

89A3532

GIUSEPPE MARZIALE, *direttore*

FRANCESCO NOCITA, *redattore*
ALFONSO ANDRIANI, *vice redattore*

(1651376) Roma - Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato - S.